

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-194775

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
C 0 8 K 9/00	K C M		C 0 8 K 9/00	K C M
C 0 9 C 1/48	P B E		C 0 9 C 1/48	P B E
C 0 9 D 11/10	P T N		C 0 9 D 11/10	P T N
133/02	P F W		133/02	P F W
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)				

(21)出願番号 特願平8-7971

(22)出願日 平成8年(1996)1月22日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 小泉 博明

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 安藤 宗徳

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 藤松 慎也

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェットインキおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】紙面での耐水性を充分有し、ヘッドでのインキの再溶解性に優れ、ノズルでの吐出安定性が良好なインクジェットインキおよびその製造方法の提供。

【解決手段】水性の液体中にカーボンブラックおよび樹脂を分散もしくは溶解してなるインクジェットインキにおいて、カーボンブラックが酸化処理したカーボンブラックであり、樹脂がアクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体であることを特徴とするインクジェットインキ、および酸化処理したカーボンブラックおよびアクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体を含む濃縮状態の水分散液をあらかじめ分散させたのち、水および添加剤を加えて希釈することを特徴とするインクジェットインキの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水性の液体中にカーボンブラックおよび樹脂を分散もしくは溶解してなるインクジェットインキにおいて、カーボンブラックが酸化処理したカーボンブラックであり、樹脂がアクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体であることを特徴とするインクジェットインキ。

【請求項2】アクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体の分子量が2000～8000であることを特徴とする請求項1記載のインクジェットインキ。

【請求項3】アクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体の酸価が90～130であることを特徴とする請求項1記載のインクジェットインキ。

【請求項4】アクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体がアクリル酸1モルに対してスチレンおよび α メチルスチレンの合計3～5モルの共重合体であることを特徴とする請求項1記載のインクジェットインキ。

【請求項5】アクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体がアクリル酸1モルに対してスチレン2.0～4.0モル、 α メチルスチレン0.3～1.5モルの共重合体であることを特徴とする請求項1記載のインクジェットインキ。

【請求項6】アクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体を0.5～10重量%含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェットインキ。

【請求項7】カーボンブラック1～5重量%、防微剤0.03～1.0重量%、アクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体0.5～10重量%、水性溶剤0～25重量%、水50～95重量%を含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェットインキ。

【請求項8】アクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体の中和剤を含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェットインキ。

【請求項9】孔径0.45 μ m以下のフィルターにて濾過したことを特徴とする請求項1記載のインクジェットインキ。

【請求項10】粘度が0.8～15cps(25℃)であることを特徴とする請求項1記載のインクジェットインキ。

【請求項11】コート紙上でベタ印字面の抵抗値が10⁶Ω(5mmの電極間)以上であることを特徴とする請求項1記載のインクジェットインキ。

【請求項12】酸化処理したカーボンブラックおよびアクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体を含む濃縮状態の水分散液をあらかじめ分散させたのち、水および添加剤を加えて希釈することを特徴とするインクジェットインキの製造方法。

【請求項13】カーボンブラックを60～120℃の硝酸中にて3～10時間処理したのち水洗を行い、pHを6.0～9.0に調整した濃縮分散液およびアクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体を含む濃縮状態の溶解液を混合してあらかじめ分散させたのち、水および添加剤を加えて希釈し、60～80℃の温度にて5～48時間保持することを特徴とする請求項12記載のインクジェットインキの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐水性の優れたインクジェットインキ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりインクジェット用記録液としては、特開昭53-61412号公報、特開昭54-89811号公報、特開昭55-65269号公報に開示されるように、酸性染料、直接染料、塩基性染料等の水溶性染料をグリコール系溶剤と水に溶解したものがよく用いられている。しかし、水溶性染料としては、記録液の安定性を得るために、水に対する溶解性の高いものが一般的に用いられており、インクジェット記録物の耐水性が悪く、水をこぼしたりすると容易に記録部分の染料のにじみを生じるという問題があった。

【0003】このような耐水性の不良を改良するため、特開昭56-57862号公報に開示されるように、染料の構造を変えたり、塩基性の強い記録液を調製することが試みられている。また、特開昭50-49004号公報、特開昭57-36692号公報、特開昭59-20696号公報、特開昭59-146889号公報に開示されるように、記録紙と記録液との反応をうまく利用して耐水性の向上を図ることも行われている。これらの方法は、ある種の記録紙については著しい効果をあげているが、インクジェット方式においては種々の記録紙を用いるため、水溶性染料を使用する記録液では記録物の十分な耐水性が得られないことが多い。

【0004】また、耐水性の良好な記録液としては、油性染料を高沸点溶剤に分散ないし溶解したもの、油性染料を揮発性の溶剤に溶解したものがあるが、溶剤の臭気や溶剤の排出に対して環境上嫌われることがあり、大量の記録を行う場合や装置の設置場所によっては、溶剤回収等の必要性が問題となることがある。したがって、記録物の耐水性をよくするために、水系媒体に染料を分散した記録液の開発が行われている。しかし、染料は、染料と異なり記録媒体中にて不溶解であり、微小粒子として分散させることおよび分散状態を安定に保つことが非常に困難である。そして、耐水性、耐光性に優れた染料の特長を発揮させながら、記録液の吐出条件への調整、長期保存安定性、紙等の被記録体への定着、画像の色、にじみ等の品質につき、染料並みないしそれ以上の特性をえるためには、さらなる改良を必要としている。

のが現状である。

【0005】また、インクジェット用記録液においては、プリンターの高解像度化からノズル径が小さくなったのに伴い、着色剤の粒子径を微細化する必要が生じている。さらに、顔料を分散させた記録液には、記録液に対する再溶解性と紙面での耐水性という相反した特性を要求されるが、水溶解性の樹脂を用いると再溶解性では優位であるが、紙面での耐水性では十分な特性が得られにくかった。また、耐水性から水分散性の樹脂を用いると、紙面での耐水性は良好であるが、ヘッド部等にインキが付着すると再溶解性がなくなり使用にあたっての制約があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、紙面での耐水性を充分有しながら、ヘッドでのインキの再溶解性に優れ、ノズルでの吐出安定性が良好なインクジェットインキおよびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、水性の液体中にカーボンブラックおよび樹脂を分散もしくは溶解してなるインクジェットインキにおいて、カーボンブラックが酸化処理したカーボンブラックであり、樹脂がアクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体であることを特徴とするインクジェットインキを提供する。また、本発明は、酸化処理したカーボンブラックおよびアクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体を含む濃縮状態の水分散液をあらかじめ分散させたのち、水および添加剤を加えて希釈することによって特徴とするインクジェットインキの製造方法を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェットインキは、一般には、カーボンブラック1～5重量%、染料0～1重量%、防微剤0.03～1.0重量%、アクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体0.5～10重量%、水性溶剤0～25重量%、水50～95重量%を含む。

【0009】アクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体（以下、3元共重合体と略すことがある。）は、カーボンブラックの極めて安定した分散に寄与するものであり、インキ中に0.5～10重量%用いることが好ましい。これよりも少ないと、カーボンブラックによる導電性が高くなり、コンティニュアスタイプのマルチヘッドにおいて偏向電極等でショートが増加する。また、これよりも多いとインキの粘度を低く設定することが困難となり、液滴の生成が充分でなくなる。アクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体の分子量は、2000～8000、さらには2000～5000であることが、顔料の分散性およびインキの吐出安定性の面、インキベタ印字面の

抵抗値等から好ましい。また、該3元共重合体の酸価は、90～130であることが紙面での耐水性とヘッド部でのインキの再溶解性、インキベタ印字面の抵抗値等から好ましい。

【0010】3元共重合体は、アクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンを公知の方法で共重合して得られるが、アクリル酸1モルに対してスチレンおよび α メチルスチレンの合計3～5モルの共重合体であることが好ましい。さらに、アクリル酸1モルに対して、スチレン2.0～4.0モル、好ましくは2.2～3.5モル、 α メチルスチレン0.3～1.5モル、好ましくは0.5～1.2モルの共重合体であることが好ましい。この割合の共重合体は、分散の安定性、耐水性、再溶解性、ベタ画像形成面での高抵抗値のバランスが良い。

【0011】本発明のインクジェットインキには、3元共重合体をインキの液体成分に安定に溶解させておくために、アルカリ金属であるナトリウム、カリウムの水酸化物、脂肪族アミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、メチルエタノールアミン等のアルコールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール等が中和剤として用いられる。中和剤を上記3元共重合体と等モルないし過剰量用いることにより、溶解性の維持、耐水性の維持、再溶解性の維持が良好に行われる。

【0012】カーボンブラックとしては、中性、塩基性、酸性カーボンブラックのいずれも使用できる。具体的には、三菱化学社製のMA7、MA100、MA8、MA33、MA11、NO50、NO2300、No950、No850、MCF88、NO2600、デグサ社製のPrintex95、90、85、75、55、45、40、Color Black FW18、S160、Special Black550、350、コロンビアカーボン社製のRAVEN1030、850、760、780、500、1255、1250、1500、キャボット社製のBlack PEAR、VULCAN XC、P、REGAL 550R、330I、ELFEX8、東海カーボン社製のシースト5H、3H等が挙げられる。

【0013】本発明では、これらのカーボンブラックを酸化処理して用いる。カーボンブラックを酸化処理することにより、カーボンブラック表面に親水性の官能基が結合し、抵抗値が高くなる。このようなカーボンブラックは、酸性の水性液体中では沈降するが、pHを中性ないしアルカリ性に調整すると、容易に自己分散する。酸化処理の方法としては、オゾン処理、次亜塩素酸処理、過酸化水素処理、発煙硫酸処理、硝酸処理、過マンガン酸処理、プラズマ処理等が挙げられるが、カーボンブラック表面の酸化処理を均一かつ充分に行うためには、60～120℃の硝酸中にて3～10時間処理することが好ましい。

【0014】酸化処理したカーボンブラックは、水性の液体中で3元共重合体とともに分散し、あるいは、予め3元共重合体と分散したのち水性の液体にて希釈し、インクジェットインキを製造する。分散後の好ましいカーボンブラックの粒子径は、レーザー散乱法による平均粒径において0.2 μ 以下、さらに好ましくは、0.1 μ 以下である。このような粒径であると、記録時のインキの吐出が安定するほか、インキの製造における汙過操作が容易であり、インキの経時での沈降も起こりにくくなる。カーボンブラックは、インキの1~5重量%の範囲で用いることが好ましい。これよりも少ないと画像の濃度、色の再現が不十分になる。また、これよりも多いと、吐出の安定性が著く低下し、ノズルでのめ詰まりが頻発しやすくなる。また、インキの粘度調整が困難になったりする。

【0015】本発明のインクジェットインキには、色相の調整、濃度の付与およびインキの特性の調整を目的として、耐水性、耐光性に問題の無いような形で、染料を併用することもできる。ただし、染料の使用によってカーボンブラックの分散の安定性を悪くすることもあるので、その使用量は顔料の40重量%以下、好ましくは25重量%以下に止める必要がある。染料としては、酸性染料、塩基性染料、直接染料、反応性染料、分散染料、含金属染料等が用いられる。染料は、無機塩の除去された精製染料が好ましい。

【0016】染料としては、C.I.ダイレクトブラック17, 19, 32, 51, 71, 108, 146, 154, 166, C.I.アシッドブラック2, 7, 24, 26, 31, 52, 63, 112, 118, C.I.ベーシックブラック2, C.I.ダイレクトブルー6, 22, 25, 71, 90, 106, フードブラック1, 2およびこれらのリチウムないしカリウム置換物, C.I.アシッドブルー9, 22, 40, 59, 93, 102, 104, 113, 117, 120, 167, 229, 234, C.I.ベーシックブルー1, 3, 5, 7, 9, 24, 25, 26, 28, 29等を例示できる。

【0017】本発明のインクジェットインキの媒体である水性の液体は、水と、必要に応じて水性溶剤とからなる。水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水ないし蒸留水が好適に用いられる。水は、インキの50~95重量%の範囲で用いることが好ましい。水性溶剤は、インキのノズル部分での乾燥、固化を防止し、安定なインキの噴射およびノズルの経時での乾燥を防止し、保湿剤としても働くものであり、単独ないし混合してインキの0~25重量%の範囲で用いる。

【0018】水性溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ケトンアルコール、ジエチレングリコールモノブチ

ルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、2, 4, 6-キサントリオール、テトラフルフリルアルコール、4-メトキシ-4-メチルペタノン等を例示できる。また、インキの紙での乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類も用いることができる。

【0019】インキの被印刷体が紙のような浸透性のある材料のときには、紙へのインキの浸透をはやめ見掛けの乾燥性を早くするため、浸透剤を加えることができる。このような浸透剤としては、水性溶剤として例示したジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル、アルキレングリコール、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等を用いることができる。これらは、インキの5重量%以下の使用量で十分な効果があり、これよりも多いと印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こし好ましくなくなる。

【0020】防微剤は、インキへの微および微生物の発生を防止するものであり、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ソジウムピリジンチオン-1-オキサイド、ジメチルピリジンチオン-1-オキサイド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1-ベンズイソチアゾリン-3-オンのアミン塩等が用いられる。これらは、インキの0.03~0.5重量%程度の範囲で用いる。キレート剤は、インキ中の金属イオンを封鎖し、ノズル部での金属の析出やインキ中での不溶解性物の析出等を防止するものであり、エチレンジアミンテトラアセティックアシド、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのナトリウム塩、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのジアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのテトラアンモニウム塩等が用いられる。これらは、インキの0~0.5重量%の範囲で用いる。

【0021】また、インキのpHを調整し、インキの安定ないし記録装置中のインキ配管との安定性を得るため、アミン、無機塩、アンモニア等のpH調整剤、リン酸等の緩衝液を用いることができる。また、インキの循環、移動、あるいはインキ製造時の泡の発生を防止するため、消泡剤を添加することもできる。さらに、酸化処理したカーボンブラックの分散および画像の品質向上を目的として、アニオン性、非イオン性、カチオン性、両イオン性活性剤等の界面活性剤や分散剤を用いることができる。

【0022】アニオン性活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスル

ホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールポレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステル等を例示できる。

【0023】非イオン性活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等の非イオン性活性剤が例示できる。

【0024】カチオン性活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩等を例示できる。両イオン性活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミンオキサイド、ホスファジルコリン等が例示できる。また、尿素、ジメチル尿素等の添加剤や、その他の従来公知の各種溶剤、添加剤、塩類、合成樹脂、天然樹脂等を併用することもできる。

【0025】本発明のインクジェットインキは、酸化処理したカーボンブラックおよびアクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体を含む濃縮状態の水分散液をあらかじめ分散させたのち、水および添加剤を加えて希釈することにより製造することができる。なかでも、カーボンブラックを60～120℃の硝酸中にて3～10時間処理したのち水洗を行い、pHを6.0～9.0に調整した濃縮分散液（固形分15～40重量%）およびアクリル酸、スチレン、 α メチルスチレンよりなる3元共重合体を含む濃縮状態の溶解液を混合してあらかじめ分散させたのち、水および添加剤を加えて希釈し、60～80℃の温度にて5～48時間保持することにより製造することが好ましい。

【0026】60～80℃の温度にて5～48時間の加熱処理を加えると、インクジェットインキの安定性が向上し、印字物の表面抵抗をさらに高くすることができ、コンティニューアスタタイプのプリンターでの適性が得られる。酸化処理したカーボンブラックおよび3元共重合体を含む濃縮状態の水分散液の製造は、酸化処理したカーボンブラック、水、必要に応じて分散剤、水性溶剤を混合し、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機等で分散した後、3元共重合体の溶解液を加えて混合攪拌して行う。3元共重合体は、予め中和剤にて充分溶解した状態で用いても良く、溶解のため加温することも有効である。混合攪拌

は、通常の羽を用いた攪拌機による攪拌のほか、高速の分散機、乳化機等により行うことができる。

【0027】あるいは、酸化処理したカーボンブラック、3元共重合体、水、必要に応じて分散剤、水性溶剤を混合し、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機等で分散して行う。あるいは、二本ロールミルで酸化処理したカーボンブラックおよび3元共重合体をあらかじめ良く混練したのち、サンドミル等でさらに分散し、適宜水にて希釈、他の添加剤を混合して行う。また、カーボンブラックを酸化処理する際に得られる分散液をそのままカーボンブラックの濃縮分散液として用い、3元共重合体の濃縮液と混合および前記のように分散したのち、希釈、他の添加剤を混合して製造することもできる。カーボンブラックを酸化処理する際に得られる分散液をそのままカーボンブラックの濃縮分散液として用いる方法は、カーボンブラックの乾燥工程を経ないため、分散の過程を短縮し、良好な分散状態を得ることができる。また、カーボンブラックの粉体を扱う時の飛散による問題も発生しない。

【0028】濃縮状態の分散液は、希釈の前あるいは後に、孔径3 μ 以下のフィルター、好ましくは1.0 μ 以下のフィルター、さらに好ましくは0.45 μ 以下のフィルターにて十分濾過する。フィルター濾過に先立って、遠心分離による濾過を行うこともでき、これによりフィルター濾過における目詰まりを少なくし、フィルター交換を少なくする。

【0029】インキは、記録装置の方式にもよるが、粘度0.8～15cps（25℃）の液体として調整する。表面張力は、25～60dyn/cmである。pHは、特に制約されないが7～12の範囲であり、7～10の弱アルカリ性が好ましい。本発明のインキは、コンティニューアスタタイプのプリンターおよびオンデマンドタイプのプリンターのいずれにも使用できる。コンティニューアスタタイプのプリンターにおいては、液滴が適度に帯電するようにインキの電導度を調整する。

【0030】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。実施例中、部および%は、重量部および重量%をそれぞれ表す。

（1）カーボンブラックの酸化処理

（処理例1：過酸化水素処理）カーボンブラック（三菱化学社製「MA7」）10部を30%の過酸化水素水450部と混合し、硫酸を加えてpHを1に調整した。この混合物を1晩静置したのち、十分に水洗し、20%のカーボンブラック分散液とした。

【0031】（処理例2：次亜塩素酸処理）カーボンブラック（デグサ社製「Printex40」）10部を4%の次亜塩素酸ナトリウム溶液500部と混合し、約80℃で加熱還流を10時間行った。しかるのち、水洗と遠心分離を繰り返して20%のカーボンブラック分散

液とした。

(処理例3:過マンガン酸カリウム処理)カーボンブラック(デグサ社製「Printex40」)10部を過マンガン酸カリウムの4規定硫酸溶液250部と混合し、2時間静置したのち、濾過、水洗を繰り返し、20%のカーボンブラック分散液とした。

【0032】(処理例4:硝酸処理)カーボンブラック(三菱化学社製「MA7」)10部を30%の硝酸100部と混合し、約90℃で加熱還流を10時間行った。次いで、水洗と遠心分離を繰り返したのち、トリエチルアミンを加えてpHを7に調整し、20%のカーボンブラック分散液とした。

(処理例5:過硫酸カリウム処理)カーボンブラック(三菱化学社製「MA7」)10部を過硫酸カリウムの4規定硫酸水溶液300部と混合し、80℃で6時間の加熱処理を行った。しかるのち、濾過、水洗を繰り返し、20%のカーボンブラック分散液とした。

	アクリル酸	スチレン	α メチルスチレン	酸価	分子量
合成例1	1	2.5	0.7	105	3500
2	1	2.5	0.9	100	5000
3	1	2.3	0.7	102	2500
4	1	3.0	1.0	95	4500
5	1	3.4	0.7	90	4000
6	1	2.1	1.2	120	3000
7	1	2.5	0.8	250	7000
8	1	2.5	0.7	70	5000
9	1	2.5	0.7	100	10000

【0035】〔実施例1〕

サンドミルに下記の原料を入れて分散し、分散物を作製

処理例1のカーボンブラック分散液	150部
合成例1の3元共重合体濃縮液	10.0部
グリセリン	6.0部

分散後、下記のものとの混合した。混合後、0.45 μ mのメンブランフィルターにて濾過し、インキを製造した。

得られたインキの粒度分布をレーザー回折方式の粒度分

【0033】(処理例6:硝酸処理)カーボンブラック(三菱化学社製「No.2600」)10部を30%の硝酸100部と混合し、約100℃で加熱還流を8時間行った。次いで、水洗と遠心分離を繰り返したのち、ジメチルアミノエタノールを加えてpHを7.3に調整し、20%のカーボンブラック分散液とした。

(処理例7:硝酸処理)カーボンブラック(デグサ社製「Printex40」)10部を30%の硝酸100部と混合し、約100℃で加熱還流を8時間行った。次いで、水洗と遠心分離を繰り返したのち、ジエチルアミノエタノールを加えてpHを6.8に調整し、20%のカーボンブラック分散液とした。

【0034】(2)3元共重合体濃縮液の調製

アクリル樹脂の合成法に従い、下記のモノマー組成(モル比)の3元共重合体を合成したのち、得られた3元共重合体30部、ジメチルアミノエタノール3部、精製水70部を混合し、3元共重合体濃縮液を得た。

した。

布計(大塚電子社製「DSL-700」)で測定したところ、平均粒径は80nmであった。

【0036】

上記分散物	17.3部
界面活性剤(花王社製「エマルゲン420」)	0.2部
合成例1の3元共重合体濃縮液	10.8部
エチレングリコール	10.0部
防黴剤(オーリン社製「ソジウムオマジン」)	0.15部
エチレンジアミンテトラアセティックアシドナトリウム塩	0.02部
精製水	53.03部

【0037】〔実施例2〕

サンドミルに下記の原料を入れ分散し、分散物を作製し

処理例2のカーボンブラック分散液	200部
青色顔料分散剤(P-[CH ₂ NH(CH ₂) ₄ N(CH ₃) ₂] ₃)	
Pは銅フタロシアニン残基	0.6部
合成例2の3元共重合体濃縮液	10.0部
分散剤(ゼネカ社製「ソルスパス27000」)	0.5部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1.0部

た。

【0038】分散後、下記のもとと混合した。混合後、0.45 μ のメンブランフィルターにて濾過し、インキを製造した。得られたインキの平均粒径は85nmであった。

上記分散物	16.0部
界面活性剤（花王社製「エマルゲン420」）	0.2部
合成例1の3元共重合体濃縮液	14.3部
エチレングリコール	10.0部
防黴剤（オーリン社製「ソジウムオマジン」）	0.15部
エチレンジアミンテトラアセティックアシドナトリウム塩	0.02部
精製水	50.53部

【0039】〔実施例3〕
サンドミルに下記の原料を入れ分散後、1 μ のメンブランフィルターにて濾過し、さらに0.45 μ のメン

ンフィルターにて濾過してインキを製造した。得られたインキの平均粒径は94nmであった。

処理例6のカーボンブラック分散液	15.5部
青色顔料分散体（ $P-[CH_2NH(CH_2)_4N(CH_3)_2]_3$ ） Pは銅フタロシアニン残基	0.1部
染料（C.Iダイレクトブラック154）	0.5部
合成例2の3元共重合体濃縮液	11.9部
ジエチルアミノエタノール	0.6部
界面活性剤（花王社製「エマルゲン420」）	0.4部
分散剤（ゼネカ社製「ソルスパス27000」）	0.5部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1.0部
エチレングリコール	1.0部
防黴剤（オーリン社製「ソジウムオマジン」）	0.15部
エチレンジアミンテトラアセティックアシドナトリウム塩	0.02部
精製水	68.50部

【0040】〔実施例4～10〕合成例2の3元共重合体濃縮液のかわりに下記の3元共重合体濃縮液を用い、実施例3と同様にしてインキを製造した。

	濃縮液	酸価	分子量	使用量
実施例4	合成例3	102	2500	17.2部
5	4	95	4000	17.2部
6	5	90	4000	17.2部
7	3	102	2500	13.7部
8	4	95	4000	13.7部
9	5	90	4000	13.7部
10	6	120	3000	13.7部

【0041】〔実施例11〕サンドミルに下記の原料を入れ分散後、1 μ のメンブランフィルターにて濾過し、さらに0.45 μ のメンブランフィルターにて濾過してインキを製造した。得られたインキの平均粒径は94nmであった。

処理例4のカーボンブラック分散液	15.5部
青色顔料分散剤（ $P-[CH_2NH(CH_2)_4N(CH_3)_2]_3$ ） Pは銅フタロシアニン残基	0.1部
合成例2の3元共重合体濃縮液	12.9部
ジエチルアミノエタノール	0.1部
分散剤（ゼネカ社製「ソルスパス27000」）	0.5部
エチレングリコール	1.0部
防黴剤（オーリン社製「ソジウムオマジン」）	0.15部
エチレンジアミンテトラアセティックアシドナトリウム塩	0.02部
精製水	68.50部

【0042】〔実施例12〕処理例4のカーボンブラック分散液のかわりに処理例5のカーボンブラック分散液を用いた以外は、実施例11と同様にしてインキを製造した。得られたインキの平均粒径は85nmであった。

〔実施例13〕処理例4のカーボンブラック分散液のかわりに処理例6のカーボンブラック分散液を用いた以外は、実施例11と同様にしてインキを製造した。得られたインキの平均粒径は88nmであった。

【0043】〔実施例14〕処理例4のカーボンブラック分散液のかわりに処理例7のカーボンブラック分散液を用いた以外は、実施例11と同様にしてインキを製造した。得られたインキの平均粒径は93nmであった。

〔実施例15〕処理例4のカーボンブラック分散液のかわりに処理例1のカーボンブラック分散液を用い、合成例2の3元共重合体濃縮液のかわりに合成例7の3元共重合体濃縮液を用いた以外は、実施例11と同様にしてインキを製造した。得られたインキの平均粒径は85nmであった。

【0044】〔実施例16〕処理例4のカーボンブラッ

カーボンブラック（三菱化学社製「MA7」）	3.2部
染料（C. Iダイレクトブラック154）	0.5部
下記の樹脂または樹脂エマルジョン	下記の量
ジエチルアミノエタノール	0.6部
界面活性剤（花王社製「エマルゲン420」）	0.4部
分散剤（ゼネカ社製「ソルスパス27000」）	0.5部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1.0部
エチレングリコール	1.0部
防微剤（オーリン社製「ソジウムオマジン」）	0.15部
エチレンジアミンテトラアセティックアシドナトリウム塩	0.02部
精製水	93.50部

【0046】

	樹脂	酸価	分子量	使用量
比較例1	A-St	150	6800	4部
2	A-St	195	10000	5部
3	A-St	200	5000	5部
4	A-St	200	7000	4部
5	A-St	200	7500	5部
6	A-St	235	1600	5部
7	A-エマルジョン1			13部
8	A-エマルジョン2			17部
9	ポリエステル			5部

【0047】なお、A-Stはスチレンアクリル樹脂を、A-エマルジョン1はアクリル系樹脂エマルジョン（日本ポリマー工業社製「リオクリルPFX0302」，固形分約30%）を、A-エマルジョン2はアクリル系樹脂エマルジョン（日本ポリマー工業社製「トクリルS740」，固形分約30%）を、ポリエステル

ク分散液のかわりに処理例1のカーボンブラック分散液を用い、合成例2の3元共重合体濃縮液のかわりに合成例8の3元共重合体濃縮液を用いた以外は、実施例11と同様にしてインキを製造した。得られたインキの平均粒径は88nmであった。

〔実施例17〕処理例4のカーボンブラック分散液のかわりに処理例1のカーボンブラック分散液を用い、合成例2の3元共重合体濃縮液のかわりに合成例9の3元共重合体濃縮液を用いた以外は、実施例11と同様にしてインキを製造した。得られたインキの平均粒径は93nmであった。

【0045】〔比較例1～9〕サンドミルに下記の原料を入れ分散後、1μのメンブランフィルターにて濾過し、さらに0.45μのメンブランフィルターにて濾過してインキを製造した。

は水溶性性ポリエステル樹脂（互応化学工業社製「Z-446」）を表す。

【0048】〔比較例10～12〕サンドミルに下記の原料を入れ分散後、1μのメンブランフィルターにて濾過し、さらに0.45μのメンブランフィルターにて濾過してインキを製造した。

処理例5のカーボンブラック分散液	16.1部
染料（C. Iダイレクトブラック154）	0.5部
下記の樹脂	下記の量
ジエチルアミノエタノール	0.6部
界面活性剤（花王社製「エマルゲン420」）	0.4部
分散剤（ゼネカ社製「ソルスパス27000」）	0.5部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1.0部

エチレングリコール	1.0部
防黴剤（オーリン社製「ソジウムオマジン」）	0.15部
エチレンジアミンテトラアセティックアシドナトリウム塩	0.02部
精製水	81.50部

【0049】

	樹脂	酸価	分子量	使用量
比較例10	A-St	150	6800	4部
11	A-St	195	10000	5部
12	A-St	200	5000	5部

なお、A-Stはスチレンアクリル樹脂を表す。

【0050】〔比較例13〕サンドミルに下記の原料を入れ分散後、1μのメンブランフィルターにて濾過し、さらに0.45μのメンブランフィルターにて濾過して

インキを製造した。しかし、分散工程では、実施例の処理カーボンの分散体を使う方法に較べ、粒径が小さくならず、また、過剰な分散を行う過程で分散体のゲル化を生じた。

カーボンブラック（三菱化学社製「MA7」）	3.2部
合成例2の3元共重合体濃縮液	9.5部
ジエチルアミノエタノール	0.1部
界面活性剤（花王社製「エマルゲン420」）	0.4部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1.0部
エチレングリコール	1.0部
防黴剤（オーリン社製「ソジウムオマジン」）	0.15部
エチレンジアミンテトラアセティックアシドナトリウム塩	0.02部
精製水	93.50部

【0051】実施例および比較例で得られたインキについて、耐水性、再溶解性、濾過性、粘度、噴射特性、抵抗値および分散性を評価した。結果を表1に示す。また、実施例で得られたインキについては、-40℃で一週間保存後に自然解凍したところ、初期の粘度を維持しており、安定な噴射特性を示した。また、60℃の恒温槽で1月保存したところ、初期の粘度を維持しており、安定な噴射特性を示した。さらに、-40℃7時間、室温7時間、50℃7時間のサイクルを3回繰り返して行ったところ、初期の印字特性およびインキの物性値を維持していた。

【0052】なお、評価は下記のようにして行った。

(1) 耐水性

インキをインクジェットプリンター（日立製作所社製「GXII」）のカートリッジに入れて普通紙（ゼロックス社製「K」）に印字したものを乾燥後、1分間水に浸漬した時のにじみの有無を目視で評価した（○：にじみ無し、×：にじみ有り）。また、アート紙にベタ印字したものを湿った綿棒で3回こすったときの印字部の変化を目視で評価した（○：変化無し、△：少々変化有り、×：変化有り）。

【0053】(2) 再溶解性

ニッケル板上にインキを滴下、乾燥2日後に、同じインキに浸漬したときの溶解性を目視で評価した（○：溶解、△：溶解に時間を要する、×：不溶解）。

(3) 濾過性

90mm直径のメンブランフィルターでの濾過量を調べた。

(4) 粘度

振動式粘度計（山一電機社製「VM-1A」）で25℃における粘度を測定した。

【0054】(5) 噴射特性

連続印字中のノズルの噴射不良を印字物の欠陥の有無で評価した（○：欠陥無し、×：欠陥有り）。

(6) 抵抗値

コート紙（日本製紙社製「NPIコート紙」）に、インキをNo. 6のバーコーターで塗工し、乾燥後の塗工面の抵抗値を抵抗率計（三菱油化社製「MCP-T400」）で測定した。同様の抵抗値の測定を、70℃12時間の加熱処理を施したインキについても行った。インキを50℃で7日間保存前後の粒子径の変化から分散性を評価した（○：15nm未満、×：15nm以上）。

【0055】

【表1】

	耐水性		再溶解性	透過性	粘度 (cps)	噴射 特性	抵抗値		分散 性
	K	7-1					加熱前	加熱後	
実施例1	○	○	○	1L以上	1.7	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例2	○	○	○	1L以上	1.8	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例3	○	○	○	1L以上	1.7	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例4	○	○	○	1L以上	1.7	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例5	○	○	○	1L以上	1.7	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例6	○	○	○	1L以上	1.9	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例7	○	○	○	1L以上	1.9	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例8	○	○	○	1L以上	1.7	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例9	○	○	○	1L以上	1.8	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例10	○	○	○	1L以上	1.7	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例11	○	○	○	1L以上	1.8	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例12	○	○	○	1L以上	1.7	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例13	○	○	○	1L以上	1.6	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例14	○	○	○	1L以上	1.7	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例15	○	△	○	1L以上	1.7	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例16	○	○	△	1L以上	1.6	○	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	○
実施例17	○	○	○	1L以上	3.5	△	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	×
比較例1	○	×	○	1L以上	1.7	○	210K	100K	○
比較例2	○	×	○	1L以上	2.3	○	360K	100K	○
比較例3	○	×	○	1L以上	2.1	○	170K	97K	○
比較例4	○	×	○	1L以上	2.1	○	36K	6.4K	○
比較例5	○	×	○	1L以上	2.3	○	53K	6.1K	○
比較例6	○	○	○	1L以上	1.6	○	12K	2.5K	×
比較例7	○	×	×	0.8L	1.5	○	8K	9K	○
比較例8	○	×	×	0.7L	1.5	○	7K	9K	×
比較例9	○	○	×	0.8L	3.2	○	10 ⁶ 以上	増粘	×
比較例10	○	×	○	1L以上	1.6	○	960K	800K	○
比較例11	○	×	○	1L以上	2.2	○	860K	500K	○
比較例12	○	×	○	1L以上	2.0	○	570K	567K	○
比較例13	○	○	○	0.5L	15	×	10 ⁶ 以上	10 ⁷ 以上	×

【0056】

【発明の効果】本発明のインクジェットインキは、水を媒体しながら、被記録体の種類に係わらず耐水性の良好な記録物を与えるため、オフィスにおける書類の作成、ダンボールのマーキング、ナンバリング等の分野で利用することができる。また、本発明のインキは再溶解性に

優れるため、偏向電極にインキが付着した際もインキの付着、堆積によるトラブルが少なくなる。さらに、特にカーボンブラックを使用したインキの場合は、偏向電極でのインキに基づく電流のショート等も問題となる恐れがあるが、本発明のインキは乾燥後の抵抗値が高いため、このようなトラブルの低減がはかれる。

フロントページの続き

(72)発明者 上野 嘉睦
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(72)発明者 飯田 保春
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内